

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10147801 A**(43) Date of publication of application: **02.06.98**

(51) Int. Cl.

B22F 1/00(21) Application number: **08309371**(22) Date of filing: **20.11.96**(71) Applicant: **TOKUYAMA CORP**(72) Inventor: **SAWACHI SHINJI
OKAMOTO TOMOKI****(54) SURFACE TREATMENT OF DENDRITIC
COPPER POWDER****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To uniformly surface-treat dendritic copper powder and to obtain a copper paste stabilized in initial resistance value at the time of charging a mixture of the dendritic copper powder and surface-treating agent into a rotary-vessel mixer by specifying the charge of the dendritic copper powder with respect to the volume of the mixer.

SOLUTION: A dendritic copper powder and a surface-treating agent are mixed and charged into a rotary-vessel mixer to produce the the copper powder

material for a copper paste. In this case, the charge of the dendritic copper powder is controlled to 5-35% of the volume of the mixer or preferably to 10-30%. Consequently, the dendritic copper powder and surface-treating agent are efficiently mixed, and the dendritic copper powder is uniformly surface-treated. An electrolytically produced dendritic copper powder, etc., are used in this case. The average grain diameter of the copper powder is appropriately controlled to 2-20 μ m and the tap density to ≥ 3.3 g/cm³. A mixture of 0.05-5 pts.wt. of the saturated or unsaturated higher fatty acid or its salt as a surface-treating agent and 0.05 pts.wt. of the copper powder is used.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-147801

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)IntCl.⁶

B 2 2 F 1/00

識別記号

F I

B 2 2 F 1/00

A

L

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-309371

(22)出願日 平成8年(1996)11月20日

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 澤地 真治

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72)発明者 岡本 朋己

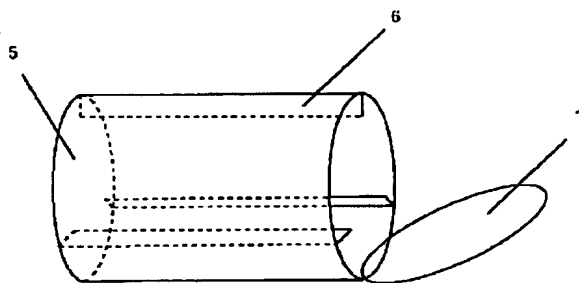
山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(54)【発明の名称】 樹枝状銅粉の表面処理法

(57)【要約】

【課題】表面処理剤による樹枝状銅粉の表面処理を均一に行い、それによって、より優れた導電特性、つまり初期抵抗値の安定した銅ペーストを得る。また銅ペーストを充填硬化した導通スルーホール突出部を表面実装に対応できる高さまで低くする。

【解決手段】回転容器型混合装置内で、例えば、平均粒径が $2\sim 20\mu\text{m}$ であり、タップ密度が 3.3g/ 以下である樹枝状銅粉と表面処理剤とを混合して樹枝状銅粉を表面処理する方法において、樹枝状銅粉の回転容器型混合装置への投入量を、該回転容器型混合装置の容量の $5\sim 35\%$ の容量とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】回転容器型混合装置内で、樹枝状銅粉と表面処理剤とを混合して樹枝状銅粉を表面処理する方法において、樹枝状銅粉の回転容器型混合装置への投入量を、該回転容器型混合装置の容積の5～35%の容積とすることを特徴とする樹枝状銅粉の表面処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性ペースト用銅粉の表面処理法に関する。さらに詳しくは、樹枝状銅粉の表面処理の均一性を向上させることで該銅ペーストを回路基板のスルーホール形成用貫通孔に充填硬化して形成した導通スルーホールにおいて、導電特性を安定化させ、特に該スルーホール上に盛られた硬化体の厚みが薄い場合においても、良好な導電性を発現しうる導電性ペーストを与えるための樹枝状銅粉の表面処理法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】銅ペーストは、エレクトロニクス分野において、導電性接着剤、回路基板等における電磁波シールド用導電層の形成、導通スルーホールの形成等の用途に使用されている。特に最近では、銅ペーストは耐マイグレーション性に優れていることから、従来の銀ペーストに代わる材料として注目されている。

【0003】一般に、上記銅ペーストの原料となる銅粉は、例えば、電解法によって得られた樹枝状の形状をした銅粉が、銅ペースト硬化後の導電性の発現の観点から好適に使用される。また、該銅粉は酸化を防止するために防錆処理が施されている。

【0004】さらに該銅粉を硬化性樹脂等のバインダー成分と混練して導電性ペーストとして使用する場合、例えば、硬化性樹脂との分散性や硬化時或いは硬化後の銅粉の耐酸化性を高めるために、防錆処理の他に表面処理剤等で表面処理を施して使用される。

【0005】従来、表面処理剤等による表面処理方法は、湿式法及び乾式法に大別されるが、工業的には比較的簡単に処理できる方法として乾式法が多用されている。また乾式法には攪拌・混合方法によっていくつかの方法が知られている。

【0006】即ち、容器そのものを回転させて内容物が自重により落下することで混合を行なう回転容器型、容器を固定し、内部で回転翼や螺旋状のスクリュー等を回転させて混合を行なう固定容器型、振動モータ等を用いて容器等を振動させて混合を行なう容器振動型、及び固定した容器の中に内容物を入れ、下部より通風して流動化させて混合を行なう流動層型である。

【0007】上記の攪拌・混合方法の中で、強い混合力を持った装置を使用すると、該銅粉の樹枝状部分が粉砕され、銅粉相互の接触点となるべき樹枝状の部分が消失して導電性が低下する恐れがある。従って、このような

欠点を防ぐために、例えば円筒形の回転容器型混合装置のような銅粉の2次凝集をはくす程度の比較的弱い混合力の混合装置が好適である。

【0008】また、表面処理剤の添加方法としては、通常、混合装置の容器内に投入した銅粉に所定量の原液を噴霧するか、もしくは直接滴下する方法が採用される。その後、混合装置を回転・揺動させることにより表面処理剤は銅粉全体に分散し、該銅粉表面に一様に被覆される。

【0009】なお、銅粉に原液の表面処理剤を噴霧あるいは直接滴下させた場合、混合開始直後では局所的に表面処理剤濃度が高くなるが、時間をかけて回転・揺動させることでそれが次第に均一に分散していくことになる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の回転容器型混合装置を用いて樹枝状銅粉と表面処理剤とを混合した場合に、樹枝状銅粉の表面処理剤量の分析を行なうと、実際には十分時間をかけて混合しているにも関わらず、バッチによっては処理そのものにかかりのばらつきが発生しているという事実が確認された。

【0011】即ち、所定量の樹枝状銅粉に所定量の表面処理剤を添加しているため、見かけ上は均一に処理されているように思われるが、実際に処理された樹枝状銅粉の一部をサンプリングして処理量の分析を行なうと、測定値にばらつきが発生しており、従って単に混合しただけでは均一に分散しているとは言い難い状況となっている。

【0012】特に、表面処理された樹枝状銅粉を使用して導電性ペーストとした場合、使用する樹枝状銅粉によっては処理が不均一の状態のままペースト化される可能性があり、その結果、導電特性に大きく影響することが容易に想定される。事実、銅ペースト抵抗値にばらつきが発生するという重大な問題も生じている。

【0013】また、一般的に銅ペーストを充填硬化した導通スルーホールは、該スルーホール上部が、中心部のやや凹んだ山状に盛られる形（以後、突出部と称する）で形成されており（図1）、この部分で基板表面の銅箔回路と電氣的に接続される。即ち、この突出部がスルーホールと銅箔との接続部となり、その高さは通常、スルーホール径より数値的には小さいので、回路基板全体の抵抗値を左右する重要な因子となっている。

【0014】つまり、前述のとおり樹枝状銅粉の表面処理が不均一な場合、樹枝状銅粉とバインダーとの分散性が低下して樹枝状銅粉相互の電氣的接続が不十分となる。その結果、不足する樹枝状銅粉相互の電氣的接続を補うために、スルーホールと銅箔との接続部をより厚く形成しなければその回路抵抗値は著しく上昇することになる。さらに耐湿性や長期保存安定性も著しく低下する。

【0015】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、表面処理に使用する回転容器型混合装置の容器容積に対して投入する樹枝状銅粉量を変えた場合、その投入量が増えたと処理の均一性が著しく低下するという知見を得るに至った。かかる知見に基づき、表面処理をより一層均一に行なう方法について検討を重ねた結果、本発明者らは、混合容器内に投入する銅粉量をある一定量に制御することにより、表面処理剤による樹枝状銅粉の表面処理の均一性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明は、回転容器型混合装置内で、樹枝状銅粉と表面処理剤とを混合して樹枝状銅粉を表面処理する方法において、樹枝状銅粉の回転容器型混合装置への投入量を、該回転容器型混合装置の容積の10～30%の容積とすることを特徴とする樹枝状銅粉の表面処理法である。

【0017】本発明において使用する樹枝状銅粉は、導電性を有するものであれば公知のものを何ら制限なく用いることができる。例えば、電解法によって製造された市販の樹枝状銅粉を好適に使用できる。特に、平均粒径が2～20 μ m、好ましくは5～15 μ mであり、タップ密度が3.3g/cm³以下、好ましくは1～3.1g/cm³の樹枝状銅粉を好適に使用できる。

【0018】また、表面処理に使用する表面処理剤については、酸化防止、酸化層の除去、分散性の向上、及び、耐湿性の向上を目的とする公知のものを特に制限無く使用できる。具体的なものを例示すれば、飽和若しくは不飽和高級脂肪酸、又はその塩、揮発性液状フラックス（天然ロジン）、リン酸エステル類、トリチオホスファイト類、トリアゾール類、高級脂肪族アミン、及びその有機酸塩、チタネート系カップリング剤、有機ジルコネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、シラン系カップリング剤、シリコーンオイル、アルコール、アルキルイミダゾール類等が挙げられる。

【0019】なお、樹枝状銅粉の表面処理に用いる表面処理剤の使用量は、銅ペーストの構成成分である硬化性樹脂との分散性、樹枝状銅粉の耐酸化性、及び導電特性に鑑み、樹枝状銅粉100重量部に対して一般的には0.05～5重量部、特に1～2重量部であることが好ましい。

【0020】本発明においては、処理する樹枝状銅粉の樹枝状部分を粉砕させないために回転容器型混合装置が使用されるが、該回転容器型には円筒型、二重円錐型、V型等があり、いずれも装置が簡単で効率が良いことから一般に広く用いられている。また円筒内壁に邪魔板や、円筒の中心に螺旋状のスクリーンを取り付けるとさらに混合効率が良くなる。また、回転容器が、その回転対称軸を中心に単に回転するものであってもよく、ま

た、回転容器の両端が上下に揺動する揺動式混合装置であってもよい。

【0021】本発明においては、回転容器型混合装置に投入する樹枝状銅粉量を全容器容積の5～35%の容積とすることが必要である。好ましくは、10～30%の範囲である。このような投入量とすることによって、樹枝状銅粉と表面処理剤とが最も効率良く混合され、樹枝状銅粉の均一な表面処理が可能となる。樹枝状銅粉量が容器容積の35%を越える場合、あるいは5%未満の場合、投入された樹枝状銅粉と表面処理剤が均一に混合されにくくなり、部分的に不均一となり、好ましくない。

【0022】なお、表面処理剤による表面処理条件としては、通常、容器の回転数は20～150rpm、好ましくは50～100rpm、処理時間は1～4時間、好ましくは2～3時間である。回転数が早すぎると樹枝状銅粉の樹枝状部分が粉砕されやすくなり、遅すぎると均一に処理されにくくなるために、実験により最適な条件を決定すればよい。

【0023】表面処理剤の添加方法としては、原液を直接滴下する方法と噴霧する方法が一般的に採用されるが、噴霧する方法は混合装置内壁に原液が直接付着し、その結果、表面処理剤の使用量が増加する恐れがある。また、噴霧装置自体にもコストがかかる。これに対して、原液を樹枝状銅粉に直接滴下する方法は表面処理剤の損失は無く、噴霧装置等を必要としないので噴霧方法よりは安価で確実である。

【0024】以下、本発明によって得られた樹枝状銅粉を銅ペーストに調製して評価する方法について説明する。

【0025】本発明により得られた表面処理された樹枝状銅粉を用いて銅ペーストを調製する場合、他の主成分である熱硬化樹脂は、加熱により三次元網状の架橋構造を形成するものであればよい。代表的な熱硬化樹脂を例示すれば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、重合可能な炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物等が挙げられるが、中でも、表面処理剤で処理した樹枝状銅粉の分散性や導電性ペーストとした際の良好な導電特性の点から、エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化樹脂を用いることが特に好ましい。

【0026】また、上記エポキシ樹脂に使用する硬化剤としては、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン酸等のアミン類、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、イミダゾール類、ジシアンジアミド等の化合物系硬化剤、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、尿素樹脂等の樹脂系硬化剤が挙げられる。

【0027】本発明により得られた樹枝状銅粉で調製した銅ペーストには、その特性を著しく低下させない範囲で、公知の添加剤を含有させても良い。かかる添加剤と

しては、例えば、消泡剤、分散剤、チキソトロピー化剤、レベリング剤、防錆剤、還元剤、及び溶剤等が挙げられる。

【0028】本発明により得られた樹枝状銅粉を用いて調製した銅ペーストの製造方法は特に制限されないが、樹枝状銅粉と熱硬化性樹脂とを該樹枝状銅粉の表面処理により生じた2次凝集をはくす程度の弱い分散力で混練する方法が好ましい。具体的には比較的混練力の弱い混練装置であるブレード型混練機を用いて混練を行なうことが好ましい。その中でも特にプラネタリーミキサーを用いることが最も好ましい。

【0029】本発明により得られた樹枝状銅粉で調製した銅ペーストは、スプレー、刷毛塗り、ディッピング、オフセット印刷、スクリーン印刷等の公知の方法で塗装、印刷或いは充填することができる。

【0030】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明による処理方法により、工業的にも最も簡単で、かつ効率的に樹枝状銅粉表面への表面処理剤による均一処理が可能となり、より優れた導電特性、つまり初期抵抗値の安定した銅ペーストを得ることが可能となる。また、銅ペーストを充填硬化した導通スルーホール突出部を表面実装に対応できる高さまで低くすることができる。さらには長期信頼性、特に耐湿性に優れた性能も併せて期待できる。

【0031】

【実施例】以下、本発明をより具体的に説明するため、実施例及び比較例を示すが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1～2、比較例1～2

表1に示したように、防錆処理を施した平均粒径10 μ m、タップ密度2.7g/cm³の樹脂状電解銅粉を、図2に示した回転容器型混合装置（円筒型低回転・揺動式）に入れ、次いでチタネート系カップリング剤（樹枝状電解銅粉100重量部に対し1.5重量部）を原液のまま樹枝状電解銅粉の上から全体に滴下した。その後、室温で3時間、約60rpmで回転・揺動させて混合を行なった。処理した樹枝状電解銅粉約2gを磁性坩堝に秤量し、JIS/Z2613（金属材料の酸素定量方法）の方法に従って、水素雰囲気（流量：5L/

*分）下で室温（約22℃）から875℃まで約100分で昇温し、さらに60分間その状態を維持した。その後、窒素雰囲気（流量：2L/分）に切り替えて自然冷却にて室温まで戻した後秤量し、重量減少分を表面処理量として定量した。30サンプルについて測定し、平均値とバラツキを表2に示した。

【0033】エポキシ当量173g/当量のビスフェノールAジグリシジルエーテル43.8重量%、エポキシ当量230g/当量のn-ウンデシルモノグリシジルエーテル29.2重量%、ヒドロキシ当量105g/当量のノボラック型フェノール樹脂27.0重量%を加熱混合し、更に、1.0重量%の2-エチル-4-メチルイミダゾールを添加し、均一液状の熱硬化性樹脂混合液を得た。

【0034】次に、この熱硬化性樹脂混合液100重量部に対し、先に表面処理した樹枝状電解銅粉400重量部を配合し、プラネタリーミキサーを用いて40℃、120分の条件で混練を行ない、銅ペーストを得た。

【0035】得られた銅ペーストの評価は以下の方法で行なった。即ち、図3及び図4に示す試験パターンを形成した厚み1.2mmのガラスエポキシ基材に、直径0.6mmの貫通孔を形成し、得られた銅ペーストを貫通孔にスクリーン印刷法を用いて充填した。充填された銅ペーストは熱風乾燥炉で、60℃で1時間乾燥した後、180℃で1時間の条件で硬化した。

【0036】硬化後、ガラスエポキシ基材の表面に形成した銅箔パターンを用いて、銅ペーストを充填硬化し、16穴の導通スルーホール内の硬化体について、それぞれ硬化体両端の抵抗値をデジタルマルチメーターで測定した。また、導通スルーホール上部の突出部高さは、16穴の導通スルーホールについて深度顕微鏡を用いて測定した。さらに、各実施例及び比較例において、それぞれ128穴の導通スルーホールについて高温高湿試験を実施した。なお試験条件としては60℃×90%の高温高湿試験槽内に240時間放置した。試験後常温に戻し、各導通スルーホールの両端の抵抗値をデジタルマルチメーターで測定した。実施例及び比較例の結果を表2にまとめた。

【0037】

【表1】

表1

| | 銅粉量 (kg) | カップリング剤量 (g) | 混合装置容量 (L) | 銅粉の占める容積 (%) |
|------|-------------|-----------------|---------------|-----------------|
| 実施例1 | 2 | 30 | 10 | 14 |
| 実施例2 | 25 | 375 | 60 | 28 |
| 比較例1 | 5 | 75 | 10 | 35 |
| 比較例2 | 50 | 750 | 60 | 55 |

【0038】

* * 【表2】

表2

| | 銅粉の占める容積 % | 表面処理量 % | TH抵抗値 (mΩ/穴) | | 突出部高さ (μm) |
|------|---------------|------------|--------------|--------|---------------|
| | | | 初期値 | 信頼性試験後 | |
| 実施例1 | 14 | 1.50±0.08 | 9±2 | 10±3 | 65±20 |
| 実施例2 | 28 | 1.50±0.13 | 10±2 | 14±4 | 70±20 |
| 比較例1 | 35 | 1.43±0.47 | 15±4 | 20±12 | 100±30 |
| 比較例2 | 55 | 1.24±1.68 | 25±4 | 43±14 | 120±40 |

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、銅ペーストを充填された導通スルーホールを有する回路基板の断面図である。

【図2】図2は、回転容器型混合装置の模式図である。

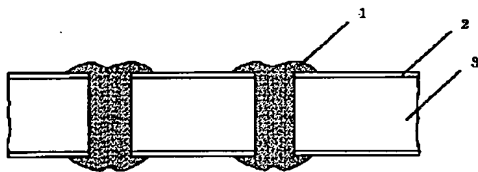
【図3】図3は、実施例および比較例で使用された充填評価用基板の平面図である。

【図4】図4は、実施例および比較例で使用された充填評価用基板の断面図である。

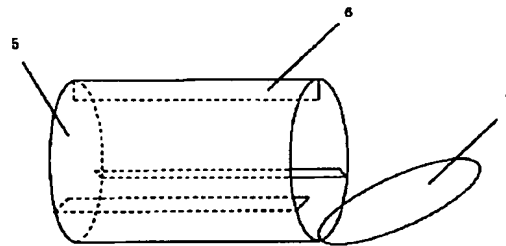
※ 【符号の説明】

- 1 導通スルーホール
- 2 銅箔
- 3 絶縁基板
- 4 貫通孔
- 5 混合容器
- 6 邪魔板
- 7 蓋

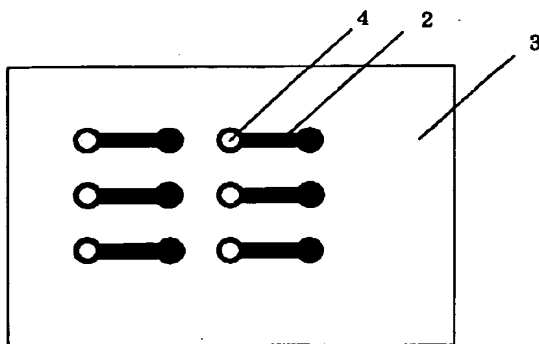
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

